

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-126620
(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.CL H01M 8/02

(21)Application number : 09-289633 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
(22)Date of filing : 22.10.1997 (72)Inventor : NONOYAMA FUMIO

SUZUKI KENICHI
ABE KATSUJI
ASAOKA MASAHIKO

(54) SEPARATOR FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a fuel cell excellent in current collecting performance in a use environment and offering no cost problem, by using a metallic material excellent in workability as a base material.
SOLUTION: A separator for a fuel cell constituting a solid high-polymer type fuel cell comprises a material made by applying a coating layer composed of Sn, an Sn-containing alloy, an Sn-containing compound, RuO₂, IrO₂, MnO₂, or WC on a surface of a metallic material excellent in corrosion resistance. Because the metallic material is used as a base material, separator press forming workability is excellent and an oxide film formed on the Sn-containing coating layer during use is high in electroconductivity, and current collecting performance is prevented from lowering during use.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 8/02

識別記号

F I
H 0 1 M 8/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-289633

(22)出願日 平成9年(1997)10月22日

(71)出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 野々山 史男
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 審一
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

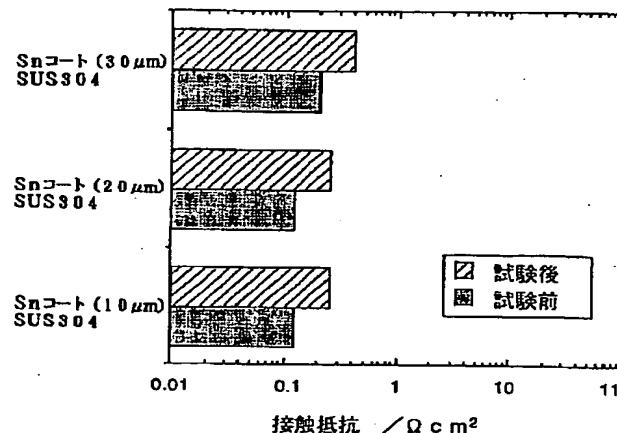
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】加工性に優れた金属材料を基材とし、使用環境下での集電性能に優れ、かつ、コスト的に問題のない燃料電池用セパレータを提供する。

【解決手段】固体高分子型燃料電池を構成する燃料電池用セパレータであり、耐食性に優れた金属材料の表面にSn、Snを含有する合金、またはSnを含有する化合物からなる被覆層を有する材料にて構成する。基材が金属材料であるため、セパレータをプレス形成する加工性に優れ、かつ、使用中に形成されるSn成分被覆層の酸化膜は電気伝導性が高く、使用中での集電性能に低下が防止される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質を両側から挟持する各電極に接触して配置されて該電極との間に供給ガスのガス通路を形成する、集電性能を備えた燃料電池用セパレータであり、耐食性に優れた金属材料の表面にSn、Snを含有する合金、Snを含有する化合物、RuO₂、IrO₂、MnO₂またはWCからなる被覆層を有する材料にて構成されていることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池用セパレータは、固体高分子型燃料電池を構成する構成部材であり、固体電解質を両側から挟持する各電極に接触して配置されて、該電極との間に燃料ガス、酸化剤ガス等の供給ガス通路を形成するもので、電極と接触して電流を導出する集電性能を備えている。

【0003】かかるセパレータは、特開平4-95354号公報、特開平8-222237号公報等に示されているように、一般には、緻密カーボングラファイト、またはSUS、Ti、Cu、Al等の金属材料にて構成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、緻密カーボングラファイトにて構成されるセパレータは、集電性能が高く、かつ長期間の使用によっても高い集電性能が維持されることから、集電性能の観点からは優れたセパレータということができる。しかしながら、セパレータの電極に対向する面には、ガス通路を形成するための通路形成性能を付与すべく多数の突起部、溝部等が形成される。しかし、緻密カーボングラファイトは非常に脆い材料であることから、セパレータの表面に多数の突起部や溝部を形成すべく切削加工等の機械加工を施すことは容易ではなく、加工コストが高くなるとともに量産が困難であるという問題がある。

【0005】一方、上記したごとき金属材料にて構成されるセパレータにおいては、緻密カーボングラファイトに比較して金属材料が強度、延性に優れていることから、ガス通路の通路形成性能を付与すべく多数の突起部や溝部を形成するプレス加工が可能であって、加工コストが低く量産も容易であるという利点がある。しかしながら、金属材料は、セパレータの使用環境の下では、その表面に酸化膜が生成され易く、生成された酸化膜の電極との接触抵抗が大きくてセパレータの集電性能を低下させるという問題がある。

【0006】これらの問題に対処すべく、セパレータの構成材料として、加工性に優れた金属材料の表面に、電気伝導性に優れたカーボングラファイトをコーティング

した材料を採用することが提案されている。また、電気伝導性に優れたAu等の金属材料をコーティングすることが考えられる。しかしながら、金属材料を基材とする前者の材料は、基材に対するコーティング材料の気密性、密着性に信頼が欠けるとともに処理コストにも問題がある。また、後者の材料はコーティング材料が高価である点に問題がある。

【0007】従って、本発明の目的は、加工性に優れた金属材料を基材とし、使用環境下での電気伝導性に優れ、かつ、コスト的に問題のない燃料電池用セパレータを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は燃料電池用セパレータ、特に、固体電解質を両側から挟持する各電極に接触して配置されて該電極との間に供給ガスのガス通路を形成する、集電性能を備えた燃料電池用セパレータであり、耐食性に優れた金属材料の表面にSn、Snを含有する合金、Snを含有する化合物、RuO₂、IrO₂、MnO₂またはWCからなる被覆層を有する材料にて構成されていることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明に係るセパレータは、耐食性に優れた金属材料を基材とするものであり、かかる金属材料としては、SUS、Ti、Cu、Al、これらの合金等を挙げることができる。また、本発明に係るセパレータを構成する被覆層は、Sn、Snを含有する合金、Snを含有する化合物、RuO₂、IrO₂、MnO₂またはWCである。

【0010】Snを含有する合金としては、Sn-Ni、Sn-Fe、Sn-Ti等を挙げることができる。

またSnを含有する化合物としては、SnO₂を挙げることができる。酸化物としては他にRuO₂、IrO₂、MnO₂、WC等を挙げることができる。これらは、単独であっても併用されてもよい。本発明に係るセパレータを構成する被覆層は、一般には上記した各材料を基材の表面にコーティングして形成されるが、これらの材料をコーティングするに先だって、基材の表面に他の材料をコーティングしておくことができる。例えば、基材の表面にSnをコーティングするに先だって、基材の表面にSnをコーティングしておくことができる。コーティング手段としては、鍍金、クラッディング、イオンプレーティング、塗布等の手段を採用することができる。

【0011】また、本発明に係るセパレータにおいては、基材の表面に被覆層を形成した後にSnの融点以上の温度で加熱すること、基材の表面に被覆層を形成した材料をセパレータの形状にプレス成形した後にSnの融点以上の温度で加熱することができる。さらにまた、本発明に係るセパレータにおいては、基材の両面に被覆層を形成した材料をセパレータの形状にプレス成形した

3
後、燃料ガス側、酸化剤ガス側セパレータを重合してSnの融点以上の温度で加熱することにより、両セパレータをSnを介して互いに接合してこれら両者間に冷却用の水路を有する構造とすることができる。

【0012】

【発明の作用・効果】本発明が適用対象としている燃料電池用セパレータにおいては、該セパレータがSUS、Ti、Cu、Al等の金属材料のみからなる場合には、燃料電池の運転時、電極との接触部は高温の水蒸気が形成する酸化雰囲気に曝されるため、当該接触部位に酸化膜が形成される。このため、セパレータは接触抵抗を増加させて集電効率を低下させることになる。

【0013】これに対して、本発明に係るセパレータは、耐食性の金属材料を基材とし、その表面にSn、Snを含有する合金、Snを含有する化合物、RuO₂、IrO₂、MnO₂またはWCからなる被覆層を備えたものである。Sn、Snを含有する合金はそれ自体電気伝導性が高く、かつ、たとえ酸化して酸化物となつても電気伝導性の低下は極めて小さいことから、燃料電池の運転中に接触抵抗を増加させることはほとんどなく、高い集電効率を保持する。また、Snを含有する化合物、RuO₂、IrO₂、MnO₂およびWCは既に酸化された状態で高い電気伝導性を持つ。このため、燃料電池の運転中に接触抵抗を増加させることはほとんどなく、高い集電効率を保持する。

【0014】Sn、Snを含有する合金、またはSnを含有する化合物、RuO₂、IrO₂、MnO₂およびWCは、鍍金、クラッディング、イオンプレーティング、塗布等の手段にて、基材の表面に対して容易に、かつ安価にコーティングすることができる。また、コーティングにより形成される被覆層は気密性および密着性ともに良好であって基材表面から剥離するおそれはすくない。

【0015】

【試験例】本発明が適用対象とする燃料電池用セパレータを構成する各種の金属材料からなる薄板について、水蒸気雰囲気に暴露した場合の接触抵抗に対する影響の有無を知るべく本発明に係るセパレータの構成材料を形成し、また、本発明に係るセパレータを構成部材とする固体高分子型燃料電池を構成してその電池特性についての検討を行った。

(試験例1) 本試験例では、セパレータとして一般に使用されている金属材料であるTi、Al、Cu、SUS316、SUS304からなる薄板、SUS304製薄板の表面にカーボングラファイトをコーティングしてなる薄板、緻密カーボングラファイトからなる板をそれぞれ作製して、これらの薄板および板を80°Cで湿度100%の水蒸気雰囲気に96時間暴露し、これらの薄板および板における水蒸気雰囲気での暴露の前後の接触抵抗を測定した。得られた結果を図1のグラフに示す。

【0016】図1の結果を参照すると、Ti、Al、C

u、SUS316、SUS304からなる薄板では、接触抵抗は、水蒸気に暴露する以前においては比較的小さいが、水蒸気雰囲気に暴露すると著しく増加することが認められる。これは、水蒸気が酸化性雰囲気であることから薄板表面に酸化膜が生成され、酸化膜の生成に起因して接触抵抗が大幅に増加しているものと理解される。従って、これらの薄板を構成材料とするセパレータにおいては、燃料電池の運転中に接触抵抗が増加して集電効率が著しく低下する。

【0017】これに対して、SUS304製薄板の表面にカーボングラファイトをコーティングしてなる薄板、緻密カーボングラファイトからなる板では、接触抵抗は、水蒸気雰囲気に暴露する以前においては小さく、水蒸気雰囲気に暴露してもほとんど変化しないことが認められる。従って、これらの薄板を構成材料とするセパレータにおいては、燃料電池の運転中も接触抵抗の増加が少なくて高い集電効率を保持する。

(試験例2) 本試験例では、セパレータとして一般に使用されている金属材料であるSUS304の薄板を基材としている。

20 そして、この基材の表面にSnをクラッディングによりコーティングして形成している。Sn成分の被覆層の厚さは、30μm、20μmおよび10μmとして薄板をそれぞれ作製した。これらの薄板を80°Cで湿度100%の水蒸気雰囲気に96時間暴露し、これらの薄板における水蒸気雰囲気での暴露の前後の接触抵抗を測定した。得られた結果を図2のグラフに示す。

【0018】図2の結果を参照すると、Sn成分の被覆層を有する薄板では、Ti、Al、Cu、SUS316、SUS304からなる薄板に比較して、水蒸気雰囲気に暴露する以前での接触抵抗は著しく小さく、かつ、

30 水蒸気雰囲気に暴露した後における接触抵抗の増加は極めて小さいことが認められる。従って、これらの薄板を構成材料とするセパレータにおいては、燃料電池の運転中も接触抵抗の増加が少なくて高い集電効率を保持する。

【0019】なお、本試験例では、SUS304の薄板である基材の表面に耐食性に優れ、かつ電気伝導性が高いSnO₂、RuO₂、IrO₂、MnO₂、WCをそれぞれイオンプレーティングによりコーティングしてなる、

40 厚さ2μm～10μmの被覆層を有する薄板をそれぞれ作製した。そして上記と同様の水蒸気雰囲気に暴露する試験を試みたところ、いずれの薄板も、水蒸気雰囲気に暴露する以前での接触抵抗が著しく小さいことは勿論のこと、水蒸気雰囲気での暴露後の接触抵抗の増加は極めて小さいことが認められた。

(試験例3) 本試験例では、セパレータとして一般に使用されている金属材料であるSUS304の薄板を基材として、この基材の表面にSnをクラッディングによりコーティングしてなる、厚さ30μm、20μm、10μmのSn成分の被覆層を有する薄板、および、SUS

304の薄板を基材としその表面に厚さ2μmのNi鍍金を施した後Ni鍍金層の表面にSnをクラッディングによりコーティングしてなる、厚さ30μm、20μm、10μmのSn成分の被覆層を有する薄板をそれぞれ作製した。そしてこれらの薄板を非酸化性雰囲気にて250°Cで1時間加熱処理した。

【0020】加熱処理された各薄板を80°Cで湿度100%の水蒸気雰囲気に96時間暴露し、これらの薄板における水蒸気雰囲気での暴露の前後の接触抵抗を測定した。得られた結果を図3のグラフに示す。これらの結果を参考すると、これらの薄板における接触抵抗は、Sn成分の被覆層を有する実施例2に示す薄板に比較して同等またはそれより低く、かつ、水蒸気雰囲気に暴露した後における接触抵抗の増加は極めて小さいことが認められる。従って、これらの薄板を構成材料とするセパレータにおいては、燃料電池の運転中も接触抵抗の増加が少なくて高い集電効率を保持する。

【0021】特に、SUS304の薄板状基材の表面に厚さ2μmのNi鍍金を施した後にNi鍍金層の表面に厚さ10μmのSn成分の被覆層を形成してなる薄板においては、水蒸気雰囲気での暴露の前後共に、試験例1に示す緻密カーボングラファイトと同等の接触抵抗を示すことが認められる。なお、上記した加熱処理は非酸化雰囲気中で行っているが、通常の酸化雰囲気で加熱処理を行ってもよい。この場合には、基材を被覆する被覆層の表面に酸化膜が生成されるため、生成された酸化膜を除去するようにすることが好ましい。

(試験例4) 本試験例では、SUS304の薄板状基材の表面に厚さ10μmのSn成分の被覆層を形成してなる薄板、およびSUS304の薄板状基材の表面に厚さ2μmのNi鍍金を施した後にNi鍍金層の表面に厚さ10μm、30μmのSn成分の被覆層を形成してなる薄板を非酸化性雰囲気にて250°Cで1時間加熱処理したものについて、被覆層の断面組織の変化、および被覆層のX線回析を行った。その結果を、図4～図8に示す。

【0022】図4は、SUS304の薄板状基材の表面に厚さ10μmのSn成分の被覆層を形成してなる薄板の加熱処理前後における断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図5は同薄板の加熱処理後における被覆層のX線回析のチャートを示している。この断面組織を参照すると、250°Cでの加熱処理により明らかな組織変化が認められ、この組織を分析した結果Sn-Fe化合物であることが確認された。

【0023】図6は、SUS304の薄板状基材の表面に厚さ2μmのNi鍍金を施した後にNi鍍金層の表面に厚さ10μmのSn成分の被覆層を形成してなる薄板の加熱処理前後における断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図7は同薄板の加熱処理後における被覆層のX線回析のチャートを示している。この断面組織を参照する

と、250°Cでの加熱処理により明らかな組織変化が認められ、この組織を分析した結果Sn-Ni化合物であることが確認された。

【0024】図8は、SUS304の薄板状基材の表面に厚さ2μmのNi鍍金を施した後にNi鍍金層の表面に厚さ30μmのSn成分の被覆層を形成してなる薄板の加熱処理後の断面組織の光学顕微鏡写真を示している。この被覆層を分析した結果、被覆層中にSn-Ni化合物が生成していることが確認された。但し、組織の表面にはSnが残留していることが確認され、かかる加熱処理後の薄板の接触抵抗は、表面の残留Snに起因して、加熱処理前の薄板と同程度であるものと認められる。従って、Snのコーティング量があまりに多いと、加熱処理をしても表面にSnが残留して加熱処理の効果が期待できない。

【0025】以上の結果から、SUS304の薄板状基材の表面にNiをコーティングした後にNi層の表面にSn成分の被覆層を形成する場合に、加熱処理効果を期待するには、Sn成分の被覆層は厚さが10μm以下であることが好ましい。この場合、Ni層は厚さが2μm～10μmの範囲であることが好ましい。Ni層の厚さが2μm未満である場合には、加熱処理後、表面に残するSnの割合が高くなり、加熱処理の効果が期待できない。また、Ni層の厚さが10μmを越える場合には、コスト上不利であるとともに、セパレータの形状にプレス成形する際に支障を生じるおそれがある。

【0026】なお、SUSの薄板状基材に換えて、Ti等の金属材料を採用する場合も同様であり、また、SUS304の薄板状基材の表面にSn成分の被覆層を形成する場合に加熱処理効果を期待するには、Sn成分の被覆層は厚さが5μm以下であることが好ましい。なぜなら、5μm以上では加熱処理後に残するSnの割合が多くなるため、生成したSn-Ti化合物の接触抵抗を下げるという特性が十分に活かされない。

(試験例5) 本試験例では、SUS304およびTiの薄板状基材(厚さ0.1mm～0.3mm)の表面、または、同表面にNiをコーティングした後にNi層の表面にSn成分の被覆層を形成した薄板を、被覆層側が多数の突起を有する電極接触側となるように、燃料電池用セパレータの形状にプレス成形した。次いで、プレス成形した薄板を、非酸化性雰囲気の下でSnの融点以上の温度にて加熱処理して燃料電池用セパレータを形成した。

【0027】得られたセパレータには、電極接触側の表面にSn-Fe化合物、Sn-Ti化合物、Sn-Ni化合物等が存在していることが確認された。なお、上記したプレス成形は、上下両型を有する通常の成形金型を使用する成形手段で十分であり、また、上型、下型のいずれかを用いて液圧成形する成形手段でもよい。プレス成形においては、Sn成分の被覆層が延伸性に富むため、同被覆層は変形の厳しい突起部の近傍においても基

材の表面を覆っていて、基材表面からの剥離は認められない。

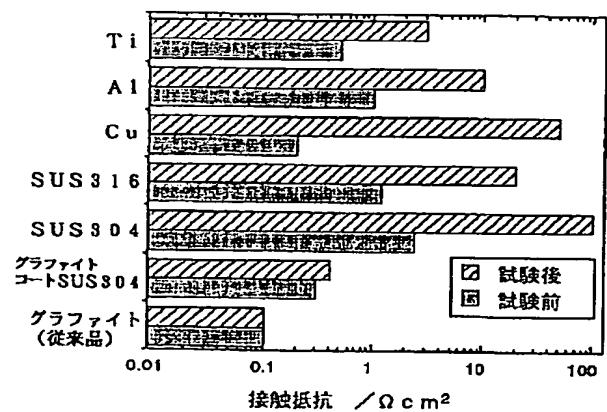
(試験例6) 本試験例では、SUS304およびTiの薄板状基材(厚さ0.1mm~0.3mm)の両面、または、同両面にNiをコーティングした後にNi層の表面にSn成分の被覆層を形成した薄板の両面を、多数の突起を有する電極接触側となるように燃料電池用セパレータの形状にプレス成形して、燃料ガス側セパレータ用および酸化剤ガス側セパレータ用の薄板を形成した。次いで、これら両薄板を重合して非酸化雰囲気の下でSnの融点以上の温度にて加熱処理して、Snを介して両薄板が互いに接合された燃料ガス側セパレータと酸化剤ガス側セパレータが一体のセパレータを形成した。

【0028】得られたセパレータにおいては、両薄板の接合部間に冷却用の水路を有する構造に構成することができ、かかる構成とすることにより、燃料電池用セパレータのコストの低減と、燃料ガス側および酸化剤ガス側セパレータ間の導電性の向上を図ることができる。なお、かかるセパレータにおいては、電極接触側の表面にSn-Fe化合物、Sn-Ti化合物、Sn-Ni化合物等が存在していることが確認され、かつ、被覆層が基材表面から剥離していないことが確認された。

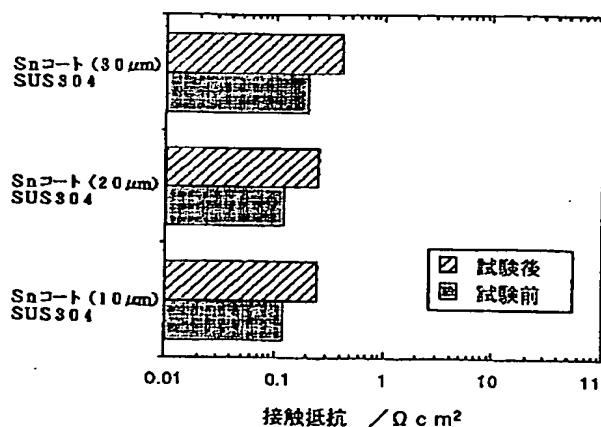
(試験例7) 本試験例では、SUS304の薄板状基材(厚さ0.15mm)の表面に厚さ2μmのNi鍍金を施した後にNi層の表面に厚さ10μmのSn成分の被覆層を形成した薄板をプレス成形して、その後非酸化雰囲気の下でSnの融点以上の温度にて加熱処理して、燃料ガス側セパレータおよび酸化剤ガス側セパレータを形成した。これら両セパレータを採用して固体高分子型燃料電池を構成してその電池特性を測定し、その結果を図9のグラフに示す。

【0029】なお、比較例として、SUS304の薄板状基材(厚さ0.15mm)の表面に厚さ10μmの緻密カーボングラファイト成分の被覆層を形成した薄板、SUS316、Tiの薄板状基材(厚さ0.15mm)

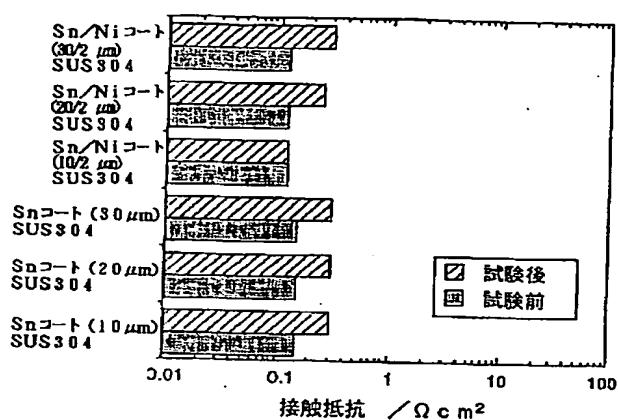
【図1】



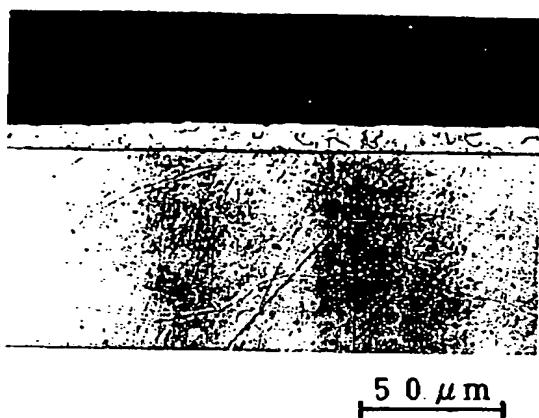
【図2】



【図3】

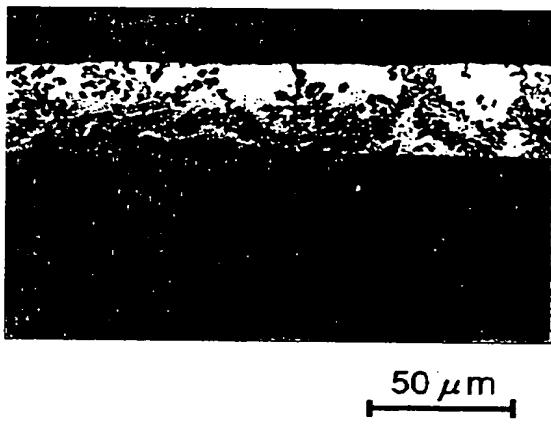


【図4】



加熱処理前

【図8】

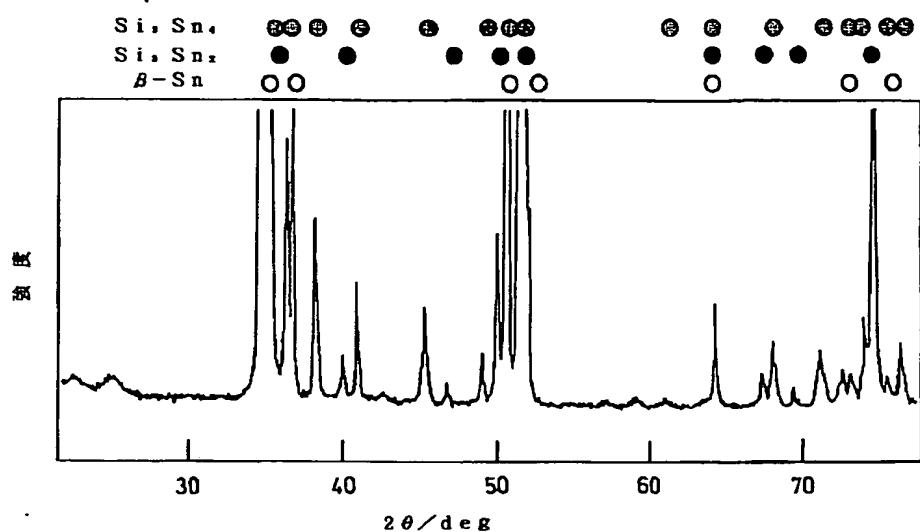


50 μm

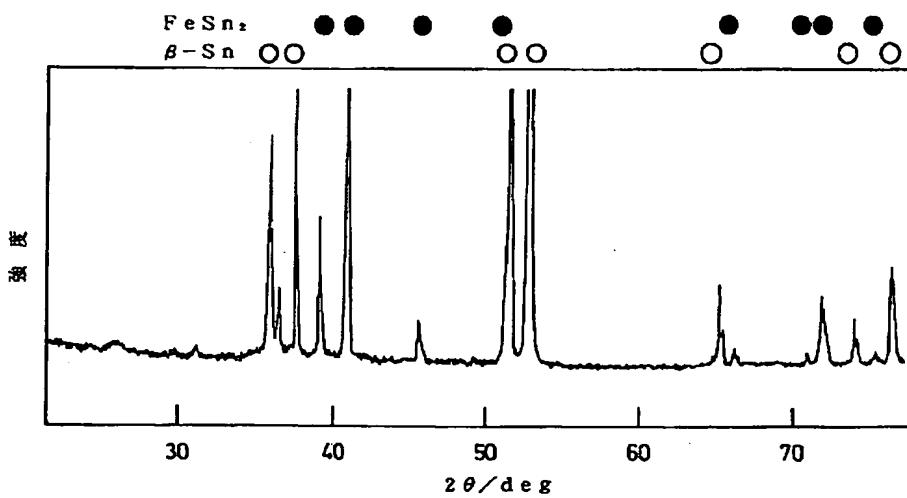


加熱処理後

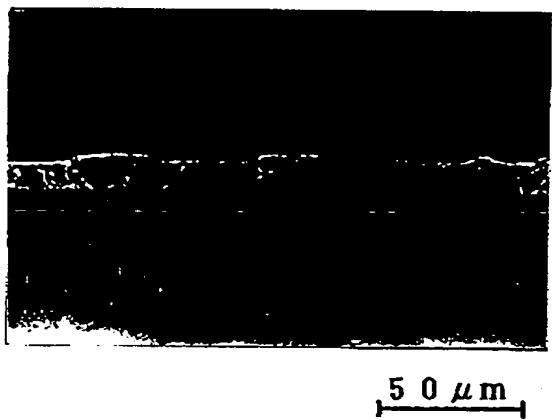
【図5】



【図7】

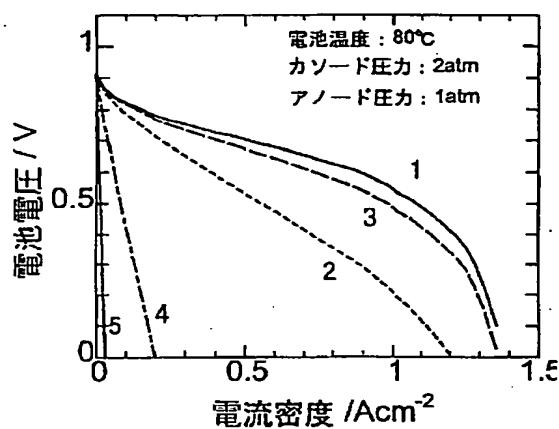


【図6】

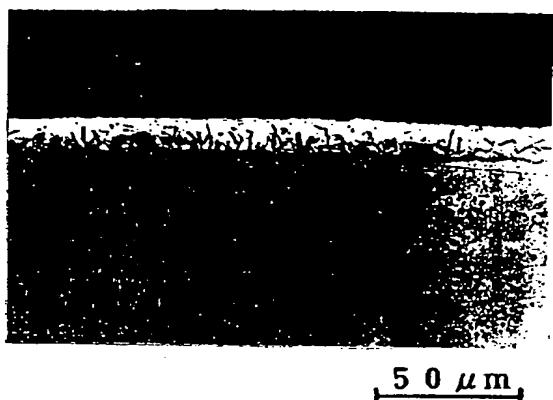


加熱処理前

【図9】



1. グラファイト（従来品）
 2. GrコートSUS304
 3. 加熱処理した
 Sn/Niコート(10/2 μ m)SUS304
 4. Ti
 5. SUS316



加熱処理後

【手続補正書】

【提出日】平成9年11月19日

【手続補正1】

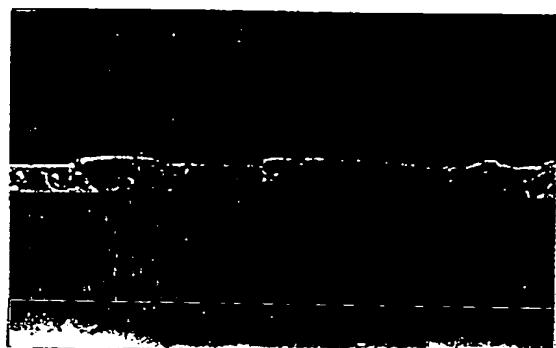
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

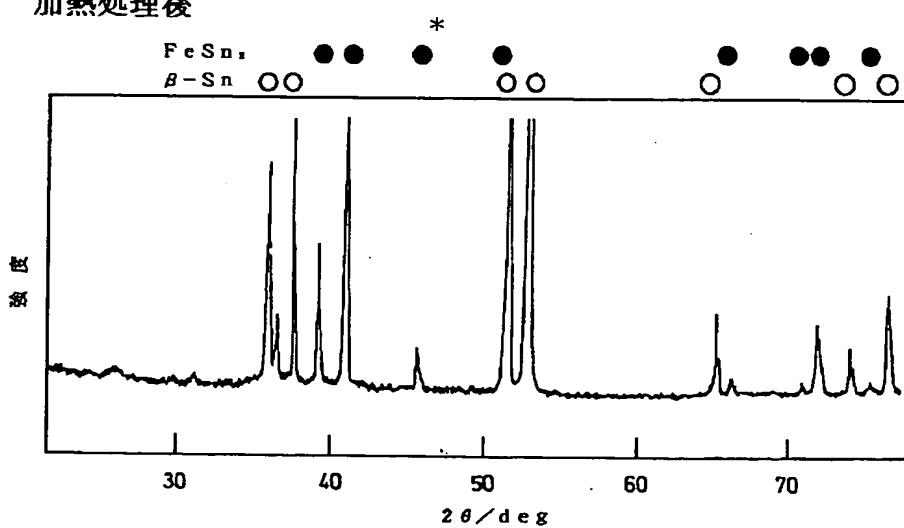
【図4】



加熱処理前



加熱処理後

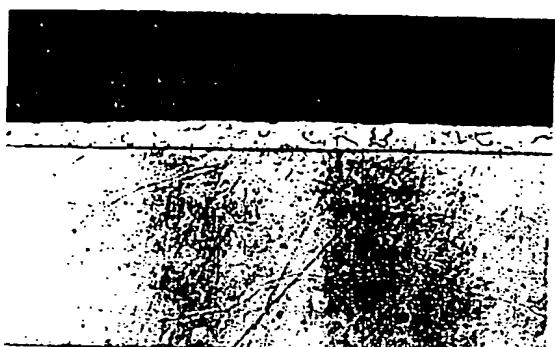


【手続補正3】
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6
【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



加熱処理前

【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

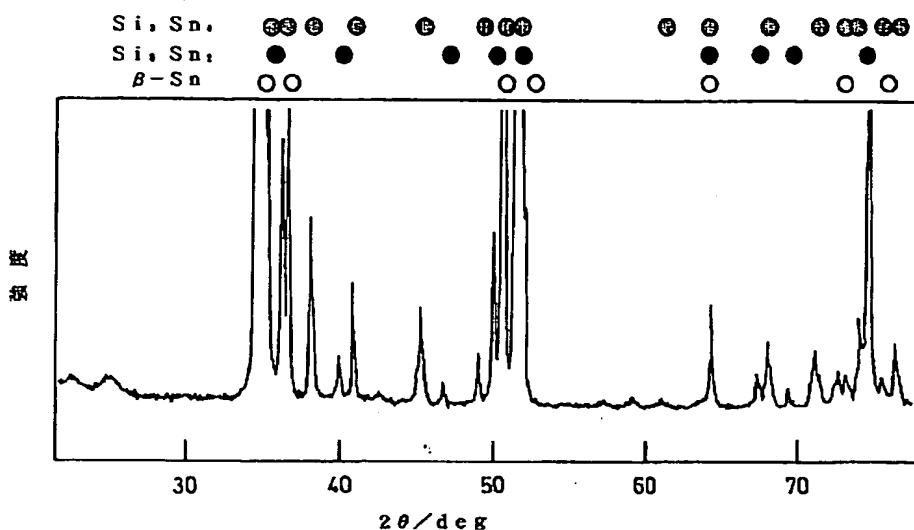
【補正方法】変更

【補正内容】

【図7】



加熱処理後



フロントページの続き

(12) 発明者 阿部 勝司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(12) 発明者 朝岡 賢彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)12月14日

【公開番号】特開平11-126620

【公開日】平成11年(1999)5月11日

【年通号数】公開特許公報11-1267

【出願番号】特願平9-289633

【国際特許分類第6版】

H01M 8/02

【F I】

H01M 8/02 B

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月28日

【補正方法】変更

【手続補正1】

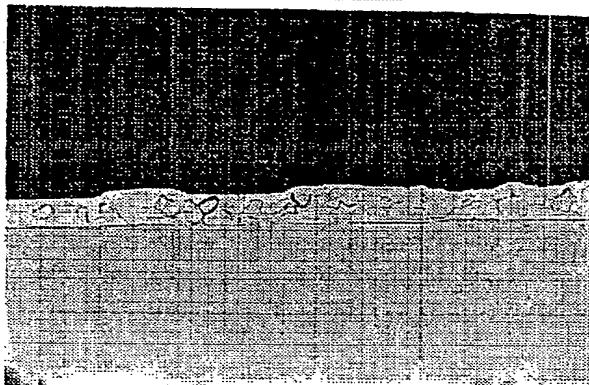
【補正内容】

【補正対象書類名】図面

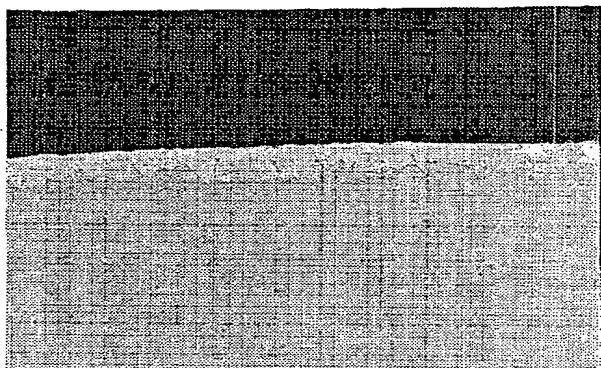
【図4】

【補正対象項目名】図4

図面代用写真



加热処理前

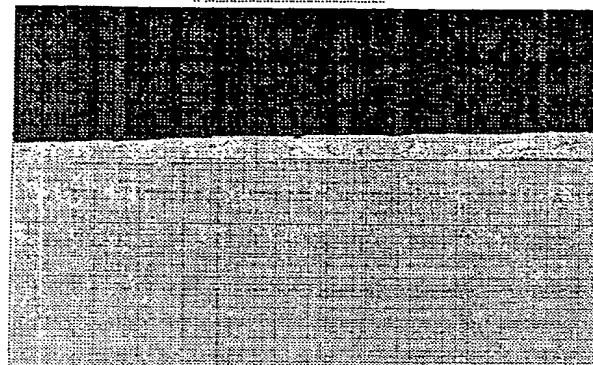


加热処理後

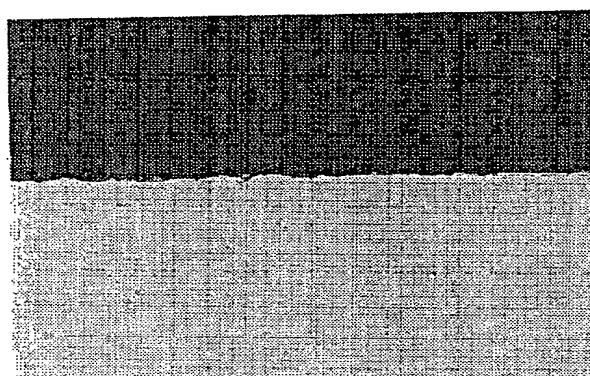
【手続補正2】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更
【補正内容】
【図6】

図面代用写真



加熱処理前



加熱処理後

【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

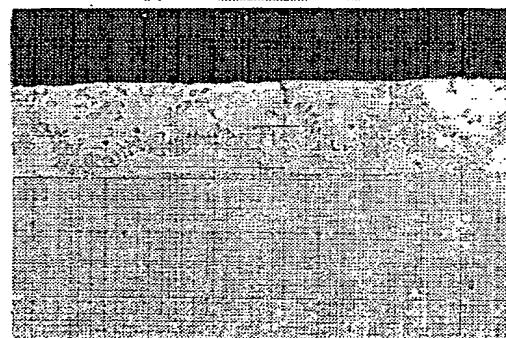
【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

【図8】

図面代用写真



50 μm